

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-063367

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/40

H01M 4/58

(21)Application number : 2002-222509 (71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 31.07.2002 (72)Inventor : ABE KOJI
MIYOSHI KAZUHIRO
KUWATA TAKAAKI
MATSUMORI YASUO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS NONAQUEOUS ELECTROLYSIS
SOLUTION AND METHOD OF SECURING THEIR SAFETY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in safety such as an overcharge prevention and battery characteristics such as cycle characteristics, capacitance and preservation characteristics.

SOLUTION: With the lithium secondary battery composed of a positive electrode made of a complex compound of lithium containing cobalt or nickel, a negative electrode consisting of a material capable of storing and discharging lithium metal, a lithium alloy or lithium, and a nonaqueous electrolysis solution with an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent, an organic compound is made contained in the nonaqueous electrolysis solution, and the safety of the battery is secured by having it coated with an active lithium metal precipitated on the negative electrode through decomposition of the organic compound at overcharge.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

An anode which consists of a multiple oxide with lithium containing cobalt or nickel, In a lithium secondary battery which consists of a negative electrode which consists of material which emits [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, or lithium, and nonaqueous electrolyte by which an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent, A lithium secondary battery making an organic compound contain in this nonaqueous electrolyte, and this organic compound's decomposing at the time of overcharge, and securing the safety of a cell by coating an activity lithium metal which deposited on a negative electrode.

[Claim 2]

The lithium secondary battery according to claim 1, wherein oxidation potential uses a ketone compound which is +4.6V~+5.2V to lithium as said organic compound.

[Claim 3]

The lithium secondary battery according to claim 2 in which said ketone compound is at least one sort chosen from CHUJON, menthone, isomenthone, camphor, NOPINON, and fenchone.

[Claim 4]

The lithium secondary battery according to claim 1 in which said organic compound is at least one sort and a cyclohexylbenzene compound of a ketone compound.

[Claim 5]

Said cyclohexylbenzene compound Cyclohexylbenzene, 1-fluoro-2-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-3-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-4-cyclohexylbenzene, The lithium secondary battery according to claim 4 which is at least one sort chosen from 1-chloro-4-cyclohexylbenzene, 1-bromo-4-cyclohexylbenzene, and 1-iodo-4-cyclohexylbenzene.

[Claim 6]

The lithium secondary battery according to claim 1 in which said organic compound is at least one sort and a tert-alkylbenzene compound of a ketone compound.

[Claim 7]

The lithium secondary battery according to claim 6 which is at least one sort as which said tert-alkylbenzene compound is chosen from tert-butylbenzene, tert-pentylbenzene, 1-fluoro-4-tert-butylbenzene, and 1-fluoro-4-tert-pentylbenzene.

[Claim 8]

The lithium secondary battery according to claim 1 with which content of said organic compound carries out the feature of being 0.1 % of the weight - 10 % of the weight to an electrolysis solution.

[Claim 9]

An anode which consists of a multiple oxide with lithium containing cobalt or nickel, In a lithium secondary battery which consists of a negative electrode which consists of material which emits [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, or lithium, and nonaqueous electrolyte by which an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent, How to secure the safety of a cell making an organic compound contain in this nonaqueous electrolyte, and this organic compound's decomposing at the time of overcharge, and securing the safety of a cell by coating an activity lithium metal which deposited on a negative electrode.

[Claim 10]

How to secure the safety of the cell according to claim 9, wherein oxidation potential uses a ketone compound which is +4.6V~+5.2V to lithium as said organic compound.

[Claim 11]

A way said ketone compound secures the safety of the cell according to claim 10 which is at least one sort chosen from CHUJON, menthone, isomenthone, camphor, NOPINON, and fenchone.

[Claim 12]

A way said organic compound secures the safety of the cell according to claim 9 which is at least one sort and a cyclohexylbenzene compound of a ketone compound.

[Claim 13]

Said cyclohexylbenzene compound Cyclohexylbenzene, 1-fluoro-2-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-3-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-4-cyclohexylbenzene, How to secure the safety of the cell according to claim 12 which is at least one sort chosen from 1-chloro-4-cyclohexylbenzene, 1-bromo-4-cyclohexylbenzene, and 1-iodo-4-cyclohexylbenzene.

[Claim 14]

A way said organic compound secures the safety of the cell according to claim 9 which is at least one sort and a tert-alkylbenzene compound of a ketone compound.

[Claim 15]

Said tert-alkylbenzene compound tert-butylbenzene, How to secure the safety of the cell according to claim 14 which is at least one sort chosen from tert-pentylbenzene, 1-fluoro-4-tert-butylbenzene, and 1-fluoro-4-tert-pentylbenzene.

[Claim 16]

A way content of said organic compound secures the safety of the cell according to claim 9 which carries out the feature of being 0.1 % of the weight - 10 % of the weight to an electrolysis solution.

[Claim 17]

An anode which consists of a multiple oxide with lithium containing cobalt or nickel, In an electrolysis solution for lithium secondary batteries which consists of a negative electrode which consists of material which emits [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, or lithium, and nonaqueous electrolyte by which an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent, An electrolysis solution for lithium secondary batteries making an organic compound contain in this nonaqueous electrolyte, and this organic compound's decomposing at the time of overcharge, and securing the safety of a cell by coating an activity lithium metal which deposited on a negative electrode.

[Claim 18]

The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 17, wherein oxidation potential uses a ketone compound which is +4.6V~+5.2V to lithium as said organic compound.

[Claim 19]

The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 18 in which said ketone compound is at least one sort chosen from CHUJON, menthone, isomenthone, camphor, NOPINON, and fenchone.

[Claim 20]

The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 17 in which said organic compound is at least one sort and a cyclohexylbenzene compound of a ketone compound.

[Claim 21]

Said cyclohexylbenzene compound Cyclohexylbenzene, 1-fluoro-2-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-3-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-4-cyclohexylbenzene, The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 20 which is at least one sort chosen from 1-chloro-4-cyclohexylbenzene, 1-bromo-4-cyclohexylbenzene, and 1-iodo-4-cyclohexylbenzene.

[Claim 22]

The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 17 in which said organic compound is at least one sort and a tert-alkylbenzene compound of a ketone compound.

[Claim 23]

Said tert-alkylbenzene compound tert-butylbenzene, The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 22 which is at least one sort chosen from tert-pentylbenzene, 1-fluoro-4-tert-butylbenzene, and 1-fluoro-4-tert-pentylbenzene.

[Claim 24]

The electrolysis solution for lithium secondary batteries according to claim 17 in which content of said organic compound carries out the feature of being 0.1 % of the weight - 10 % of the weight to an electrolysis solution.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention Safeties, such as prevention from overcharge of a cell, and a cycle characteristic, electric capacity, It is related with the new lithium secondary battery which can provide the lithium secondary battery excellent also in battery characteristics, such as a conservation characteristic, and the method of securing the safety of the lithium secondary battery, and the electrolysis solution for lithium secondary batteries whose safety is still higher.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the lithium secondary battery is widely used as power supplies for a drive, such as sized electronic equipment. Not only a portable electron and communication equipment, such as a small video camera, a cellular phone, and a notebook sized personal computer, but the expectation as a power supply for cars is great. This lithium secondary battery mainly comprises an anode, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode.

In particular, lithium multiple oxides, such as LiCoO_2 , are used as an anode, and the lithium secondary battery which used the carbon material or the lithium metal as the negative electrode is used suitably.

And as a nonaqueous solvent of the electrolysis solution for lithium secondary batteries, carbonate, such as ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC), is used suitably.

[0003]

In a negative electrode, a deposit of superfluous lithium arises and a dendrite produces such a lithium secondary battery at the same time lithium superfluous from an anode at the time of overcharge which exceeds the usual operation voltage is emitted. Therefore, the two poles of right and a negative electrode destabilize chemically. If the two poles of right and a negative electrode become unstable chemically, it will act with the carbonate in nonaqueous electrolyte soon, and will decompose, and a rapid exoergic reaction will occur. By this, a cell generates heat unusually and produces the problem that the safety of a cell is spoiled. Such a situation poses such an important problem that the energy density of a lithium secondary battery increases.

[0004]

In order to solve such a problem, the thing which enabled it to secure safety to a surcharge was proposed in JP,7-302614,A, for example by adding a little aromatic compounds as an additive agent in an electrolysis solution. In this JP,7-302614,A, the anisole derivative with a pi electron orbit which has a reversibility oxidation-reduction potential in electropositive potential rather than the anode potential at the time of a full charge with 500 or less molecular weight, etc. are used as an additive agent of an electrolysis solution. Such an anisole derivative has secured the safety of a cell to a surcharge by carrying out a redox shuttle within a cell.

[0005]

In JP,9-106835,A, use a carbon material for a negative electrode and as an additive agent of an electrolysis solution, When biphenyl, a 3-R-thiophene, 3-chlorothiophene, and a franc are used about 1 to 4% and biphenyl etc. polymerize on the voltage exceeding the maximum working voltage of a cell, internal resistance of a cell is enlarged and the method of securing the safety of a cell to a surcharge is proposed. In JP,9-171840,A, biphenyl, a 3-R-thiophene, 3-chlorothiophene, and a franc are used similarly, When biphenyl etc. polymerize on the voltage exceeding the maximum working voltage of a cell, by generating a gas and operating an internal electroscission device, an internal short circuit is produced and the method of securing the safety of a cell to a surcharge is proposed. In JP,10-321258,A. When similarly biphenyl, a 3-R-thiophene, 3-chlorothiophene, and a franc are used and biphenyl etc. polymerize on the voltage exceeding the maximum working voltage of a cell, By generating a conductive polymer, the method of producing an internal short circuit and securing the safety of a cell to a surcharge is proposed.

[0006]

However, in JP,11-162512,A. In the state of the charge and discharge by which a

cycle is repeated to the voltage maximum exceeding 4.1V in the cell which added biphenyl etc., or protracted exposure is carried out at a not less than 40 °C elevated temperature. It is indicated that there is a tendency to worsen battery characteristics, such as a cycle characteristic, and there is a problem that the tendency becomes remarkable, with increase of an addition. Then, when the electrolysis solution which adds 2,2-diphenylpropane etc. is proposed and 2,2-diphenylpropane etc. polymerize on the voltage exceeding the maximum working voltage of a cell, By generating a gas, operating an internal electroscission device or generating a conductive polymer, an internal short circuit is produced and the method of securing the safety of a cell to a surcharge is proposed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, the anisole derivative proposed by JP,7-302614,A produced the problem of having an adverse effect on a cycle characteristic or a conservation characteristic, to acting effectively to a surcharge by a redox shuttle. If exposed to local somewhat high voltage, an anisole derivative will decompose gradually with charge and discharge, and the anisole derivative proposed has the problem that an original battery characteristic falls, when usually using it with operating potential, a not less than 40 °C elevated temperature and. Therefore, since an anisole derivative decomposes and decreases gradually with the usual charge and discharge, if a overcharge examination is done after 300 cycles, safety may be unable to be ensured enough.

[0008]

JP,9-106835,A, JP,9-171840,A, As opposed to acting on the biphenyl proposed by JP,10-321258,A, a 3-R-thiophene, 3-chlorothiophene, and Mr. franc **** effectively to a surcharge, It had the adverse effect on the cycle characteristic or the conservation characteristic, and the problem of becoming remarkable with a biphenyl addition was produced as pointed out by aforementioned JP,11-162512,A. Since oxidative degradation of the biphenyl etc. is carried out this with the potential not more than 4.5V, if it is exposed to a not less than 40 °C elevated temperature or voltage local somewhat high also when usually using it with operating potential, since biphenyl etc. decompose and decrease gradually, a cycle life will fall. Since biphenyl etc. decompose and decrease gradually with charge and discharge, if a overcharge examination is done after 300 cycles, safety may be unable to be ensured enough.

[0009]

Although the safety to a surcharge is not so good as the cell by which the cell which added the 2,2-diphenylpropane proposed by JP,11-162512,A added biphenyl, the

safety to a surcharge is better than the cell which nothing adds. It is indicated rather than the cell which nothing adds although the cycle characteristic superior to the cell by which the cell which added 2,2-diphenylpropane added biphenyl is acquired that a cycle characteristic is bad. Therefore, in order to acquire a cycle characteristic better than the cell which added biphenyl, it is said that sacrificing a part of safety can approve.

Thus, as a mechanism of the conventional prevention from overcharge, By polymerizing in the method and the potential not more than 4.5V which carry out a redox shuttle with the potential of the 4.5V neighborhood, Although an internal short circuit is produced by producing an internal short circuit by generating the method and gas which enlarge internal resistance of a cell, and operating an internal electroscission device, or generating a conductive polymer and the method of securing the safety of the cell to a surcharge is known, The actual condition is that battery characteristics, such as safeties, such as prevention from overcharge, and a cycle characteristic, electric capacity, and a conservation characteristic, are not necessarily satisfactory.

[0010]

This invention solves SUBJECT about the above electrolysis solutions for lithium secondary batteries, The lithium secondary battery which can constitute the lithium secondary battery excellent also in battery characteristics, such as safeties, such as prevention from overcharge of a cell, and a cycle characteristic, electric capacity, and a conservation characteristic, And it aims at providing the method of securing the safety of the lithium secondary battery, and the electrolysis solution for lithium secondary batteries whose safety is still higher.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

An anode which consists of a multiple oxide with lithium in which this invention contains cobalt or nickel, In a lithium secondary battery which consists of a negative electrode which consists of material which emits [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, or lithium, and nonaqueous electrolyte by which an electrolyte is dissolved in a nonaqueous solvent, Into this nonaqueous electrolyte, make an organic compound contain and this organic compound decomposes at the time of overcharge. It is related with a lithium secondary battery securing the safety of a cell, its electrolysis solution for lithium secondary batteries, and a method of securing the safety of a cell by coating an activity lithium metal which deposited on a negative electrode (inactivation).

[0012]

Unlike the conventional example, said organic compound contained in nonaqueous electrolyte a mechanism of prevention from overcharge of this invention by carrying out oxidative degradation electrochemically with potential of +4.6V - +5.2V to lithium. A reaction of an activity lithium metal which deposited on a negative electrode at the time of overcharge, and carbonate in nonaqueous electrolyte is inhibited beforehand, an activity lithium metal which deposited on a negative electrode is coated (inactivation), and it is thought that a overcharge preventive effect is revealed. As a result, the safety of a cell is presumed to be what is secured enough.

[0013]

Since said organic compound contained in nonaqueous electrolyte has oxidation potential as high as +4.6V - +5.2V to lithium, even if it usually repeats charge and discharge with operating potential, in voltage, said organic solvent does not decompose [a not less than 40 ** elevated temperature or] exceeding 4.2V locally. It is thought that it not only excels in safeties, such as prevention from overcharge of a cell, but it can provide a lithium secondary battery excellent also in battery characteristics, such as a cycle characteristic, electric capacity, and a conservation characteristic, by this.

[0014]

[Embodiment of the Invention]

The following compounds are mentioned as said organic compound contained in the electrolysis solution by which the electrolyte is dissolved in the nonaqueous solvent. The oxidation potential to the lithium measured by the method indicated in the example which carries out a postscript is shown in a parenthesis.

As said organic compound, a ketone compound is used suitably [at least one sort],
3-methyl-2-butanone (4.9V), 2-methyl-3-pentanone (4.9V), 2,4-dimethyl-3-pentanone (5.2V), 3-methyl-2-pentanone (4.9V), 4-methyl-3-hexanone (4.9V), 3,5-dimethyl- 4-heptanone (5.1V), 3,3-dimethyl- 2-pentanone (5.1V), pinacol (5.1V), 2,2-dimethyl- 3-pentanone (5.1V), 2,2,4-trimethyl 3-pentanone (5.0V), 2,2,4,4-tetramethyl 3-pentanone (4.9V), 3,4-dimethyl- 2-pentanone (4.9V), 3,5-dimethyl- 2-hexanone (4.9V), 3,4-dimethyl- 2-hexanone (4.9V), 3-isopropyl-2-heptanone (4.9V), 2,4-dimethyl cyclobutanone (5.0V), 2,2,4,4-tetramethyl cyclobutanone (4.9V), 2,5-dimethylcyclopentanone (5.0V), 2,2,5,5-tetramethyl cyclopentanone (4.9V), (-)-CHUJON (4.9V), 2,6-dimethylcyclohexanone (5.0V), 2,2,6,6-tetramethyl cyclohexanone (4.9V), 2,6-di-tert-butylcyclohexanone (4.9V), 2,6-di-sec-butylcyclohexanone (4.9V),

2-sec-butylcyclohexanone (4.9V), (-)-menthone (4.8V), (+)-menthone (4.8V), (**)-menthone (4.8V), isomenthone (4.8V), (-)-camphor (5.0V), (+)-camphor (5.0V), (**)-camphor (5.0V), (+)-NOPINON (4.9V), 2,7-dimethyl cycloheptanone (4.9V), (-)-fenchone (4.6V), (+)-fenchone (4.6V), (**)-fenchone (4.6V), 2-ADAMANTANON (5.2V), etc. may be mentioned, and these may be used by one kind, and it may be used combining two or more kinds. However, this invention is not limited to these compounds.

[0015]

Cyclohexylbenzene (4.7V) can be used together as said organic compound, and when oxidation potential adds the cyclohexylbenzene which is 4.7V to said ketone compound especially whose oxidation potential is 4.6–5.2V, a overcharge preventive effect can be raised. When adding cyclohexylbenzene, for example to fenchone, as for the content of fenchone, 4 times the amount or less is preferred to the weight of cyclohexylbenzene, and its 0.5–2.5 times the amount is especially preferably preferred in 0.3–3 times the amount. A overcharge preventive effect can be heightened by using together said at least two kinds from which oxidation potential differs as described above of organic compounds. However, by carrying out oxidative degradation with the potential of +4.6V – +5.0V to lithium, The reaction of the activity lithium metal which deposited on the negative electrode at the time of overcharge, and carbonate in nonaqueous electrolyte is inhibited beforehand, and if it is an organic compound in which coating (inactivation) of the activity lithium metal which deposited on the negative electrode is promoted, this invention will not be limited to these compounds at all. As a compound which has the same effect as said cyclohexylbenzene, 1-fluoro-2-cyclohexylbenzene (4.8V), 1-fluoro-3-cyclohexylbenzene (4.8V), 1-fluoro-4-cyclohexylbenzene (4.8V), 1-chloro-4-cyclohexylbenzene (4.8V), The cyclohexylbenzene compound of halogen atom substitution, such as 1-bromo-4-cyclohexylbenzene (4.8V) and 1-iodo-4-cyclohexylbenzene (4.8V), can be mentioned suitably.

[0016]

Similarly, as said organic compound, by using together at least one sort of a tert-alkylbenzene compound, since a overcharge preventive effect can be raised further, it is desirable. For example, tert-butylbenzene (4.9V), 1-fluoro-4-tert-butylbenzene (4.9V), 1-chloro-4-tert-butylbenzene (4.9V), 1-bromo-4-tert-butylbenzene (4.9V), 1-iodo-4-tert-butylbenzene (4.9V), 5-tert-butyl-m-xylene (4.6V), 4-tert-butyltoluene (4.7V), 3,5-di-tert-butyltoluene (4.8V), 1,3-di-tert-butylbenzene (4.9V), 1,4-di-tert-butylbenzene (4.9V), The

tert-butylbenzene compound replaced by the straight chain or branching alkyl group of halogen atoms, such as 1,3,5-tri-tert-butylbenzene (5.0V), or the carbon numbers 1-12 is mentioned, tert-pentylbenzene (4.8V), 1-fluoro-4-tert-pentylbenzene (4.8V), 1-chloro-4-tert-pentylbenzene (4.8V), 1-bromo-4-tert-pentylbenzene (4.8V), 1-iodo-4-tert-pentylbenzene (4.8V), 1-methyl-4-tert-pentylbenzene, (4.7V)5-tert-pentyl-m-xylene (4.6V), 1-ethyl-1-(methylpropyl) benzene (4.8V), benzene (1,1-diethylpropyl) (4.8V), The tert-alkylbenzene compound replaced by the straight chain or branching alkyl group of halogen atoms, such as 1,3-di-tert-pentylbenzene (4.7V) and 1,4-di-tert-pentylbenzene (4.7V), or the carbon numbers 1-12 is mentioned.

[0017]

Both a cyclohexylbenzene compound and a tert-alkylbenzene compound can also be used together to a ketone compound. For example, one or more sorts chosen from cyclohexylbenzene and tert-butylbenzene, tert-pentylbenzene, 1-fluoro-4-tert-butylbenzene, and 1-fluoro-4-tert-pentylbenzene are mentioned to a ketone compound like fenchone.

[0018]

In said organic compound, the content of said organic compound, since sufficient overcharge effect will not be acquired if too small [when too large, the electric conductivity of an electrolysis solution, etc. may change and battery capacity may fall, and], 1 to 5% of the weight of the range is especially preferred to the weight of an electrolysis solution 0.1 % of the weight - 10% of the weight.

[0019]

As a nonaqueous solvent used by this invention, for example Ethylene carbonate (EC), Propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), Cyclic carbonate, such as vinylene carbonate (VC), and lactone, such as gamma-butyrolactone. Annular sulfonic acid, such as a 1,3-propane sultone, dimethyl carbonate (DMC), Chain carbonate, such as methylethyl carbonate (MEC) and diethyl carbonate (DEC). A tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane, Amide, such as ester species, such as nitril, such as ether, such as 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, and 1,2-dibutoxyethane, and acetonitrile, methyl propionate, methyl pivalate, and octyl pivalate, and dimethylformamide, is mentioned.

[0020]

These nonaqueous solvents may be used by one kind, and may be used combining two or more kinds. Although the combination in particular of a nonaqueous solvent is not limited, various combination, such as combination of cyclic carbonate and chain

carbonate, combination of cyclic carbonate and lactone, and combination of three kinds of cyclic carbonate and chain carbonate, is mentioned, for example.

[0021]

As an electrolyte used by this invention, for example LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$, etc. are mentioned. These electrolytes may be used by one kind, and they may be used, combining them two or more kinds. 0.1–3 M of these electrolytes are usually preferably dissolved and used for the aforementioned nonaqueous solvent by the concentration of 0.5–1.5M.

[0022]

The electrolysis solution of this invention is obtained by mixing the aforementioned nonaqueous solvent, dissolving the aforementioned electrolyte in this for example, and dissolving at least one sort in said organic compound.

[0023]

The electrolysis solution of this invention is suitably used as the members forming of a rechargeable battery, especially members forming of a lithium secondary battery. Especially about members forming other than the electrolysis solution which constitutes a rechargeable battery, it is not limited but various members forming currently used conventionally can be used.

[0024]

For example, a composite metal oxide with the lithium which contains cobalt or nickel as positive active material is used. As such a composite metal oxide, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$), etc. are mentioned, for example. It may be used like LiCoO_2 , LiMn_2O_4 and LiCoO_2 , LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 and LiNiO_2 , mixing suitably.

[0025]

An anode the aforementioned positive active material A conducting agent and polytetrafluoroethylenes (PTFE), such as acetylene black and carbon black, Polyvinylidene fluoride (PVDF), the copolymer (SBR) of styrene and butadiene, After kneading with acrylonitrile and binders, such as a copolymer (NBR) of butadiene, and carboxymethyl cellulose (CMC), and considering it as positive electrode mixture, This positive electrode material is rolled to the foil and the Russ board of aluminum as a charge collector, or the product made from stainless steel, and it is produced by heat-treating under a vacuum at the temperature of 50 °C – about 250 °C for about 2 hours.

[0026]

The carbon material as a negative electrode (negative electrode active material)

which can emit [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, or lithium [Pyrolytic carbon, corks, graphite, an organic polymer compound (artificial-graphite, natural graphite, etc.) combustion body, carbon fiber] Or substances, such as a compound tin oxidation thing, are used. It is preferred that the spacing (d_{002}) of a lattice plane (002) uses especially the carbon material which has a graphite mold crystal structure which is 0.335–0.340 nm (nano meter). Powder material like a carbon material An ethylene propylene diene terpolymer (EPDM), Polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), It kneads with binders, such as a copolymer (SBR) of styrene and butadiene, a copolymer (NBR) of acrylonitrile and butadiene, and carboxymethyl cellulose (CMC), and is used as negative electrode mixture.

[0027]

The structure in particular of a lithium secondary battery is not limited, and a cylindrical cell, a square-shaped cell, etc. which have the anode of a monolayer or a double layer, a negative electrode, the coin type cell which has a separator and a polymer battery, an anode of further rolled form, a negative electrode, and a rolled form separator are mentioned as an example. The fine porous membrane of polyolefine publicly known as a separator, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. are used.

[0028]

The lithium secondary battery in this invention has the outstanding cycle characteristic over the long period of time, also when maximum working voltage is larger than 4.2V, and it has the cycle characteristic which was excellent also when especially maximum working voltage was 4.3V. Cut-off voltage can be made more than 2.0V, and also can be made more than 2.5V. Although not limited in particular for a current value, it is usually used by the constant current discharge of 0.1 – 3C. Although the charge and discharge of the lithium secondary battery in this invention can be carried out to -40–100 °C in the wide range, it is 0–80 °C preferably.

[0029]

[Example]

Next, an example and a comparative example are given and this invention is explained concretely.

Example 1

[Measurement of oxidation potential]

After having dissolved LiPF_6 in the nonaqueous solvent of propylene carbonate so that it might become the concentration of 1M, and adjusting an electrolysis solution, it added so that it might become 3 % of the weight to an electrolysis solution at this

about (+)-fenchone as said organic compound. Oxidation potential was measured at the room temperature (20 °C) using the electrochemistry analyzer by ALS (model 608A). Metal lithium foil was used for the reference electrode, and the platinum pin electrode (1 mm in diameter) was used for the working pole. It swept from +3V to +6V at the speed of 10 mV/s. It was specified as oxidation potential with the value of potential when a 0.1-mA current change is accepted. However, the 2nd place of the decimal point rounded off. As a result, the oxidation potential of (+)-fenchone was 4.6V.

[0030]

[Preparation of an electrolysis solution]

After having prepared the nonaqueous solvent of EC/DEC(capacity factor) =30/70, having dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF_6 at this, and preparing an electrolysis solution, (+)-fenchone was further added as said organic compound so that it might become 3 % of the weight to an electrolysis solution.

[0031]

[Production of a lithium secondary battery, and measurement of a battery characteristic]

Acetylene black (conducting agent) was mixed 5% of the weight 90% of the weight, polyvinylidene fluoride (binder) was mixed for LiCoO_2 (positive active material) at 5% of the weight of a rate, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added to this, and it was made slurry form, and applied on aluminum foil. Then, pressing of this was dried and carried out and the anode was prepared. The artificial graphite (negative electrode active material) was mixed 95% of the weight, polyvinylidene fluoride (binder) was mixed at 5% of the weight of a rate, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added to this, and it was made slurry form, and applied on copper foil. Then, pressing of this was dried and carried out and the negative electrode was prepared. And using the separator of a polypropylene fine porous film, the above-mentioned electrolysis solution was poured in and the cylindrical cell (18 mm in diameter and 65 mm in height) of 18650 sizes was produced. The pressure release mouth and the internal current cutoff device were formed in the cell.

In order to do a cycle test using these 18650 cells, after charging to 4.2V by the constant current of 1.45A (1C), it charged under the constant voltage as the final voltage 4.2V under the elevated temperature (45 °C) for a total of 3 hours. Next, under the constant current of 1.45A (1C), it discharged to the final voltage 2.5V, and charge and discharge were repeated. Initial service capacity was equivalent as compared with the case (comparative example 1) where 1M LiPF_6 /EC/DEC(capacity factor) =30/70

are used as an electrolysis solution. When the battery characteristic after 300 cycles was measured, and initial service capacity was made into 100%, the service capacity maintenance factor was 86.1%. The high temperature conservation characteristic was also good. The overcharge examination was done under ordinary temperature (20 **) using 18650 cells which repeated the cycle test 300 times by charging continuously by the constant current of 2.9A (2C) from a full charge state. At this time, the maximum surface temperature of the cell after current cutoff was 78 ** current cutoff time for 24 minutes. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 1.

[0032]

Example 2

As said organic compound, (+)-fenchone was used 5% of the weight to the electrolysis solution, and also oxidation potential was measured like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1.

[0033]

Comparative example 1

It did not add at all and also said organic compound measured oxidation potential like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1.

[0034]

Example 3

As said organic compound, (+)-fenchone and 1-fluoro-4-tert-pentylbenzene were used 1.5% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also oxidation potential was measured like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1. Compared with Example 1, the temperature after current cutoff is low, and current cutoff time is also short, and it turns out that it excels in the overcharge preventive effect further compared with Example 1.

[0035]

Example 4

As said organic compound, (+)-fenchone and tert-pentylbenzene were used 2% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also oxidation potential was measured like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1. Compared with Example 1, the temperature after current cutoff is low, and current cutoff time is also short, and it turns out that it excels in the overcharge preventive effect further compared with Example 1.

[0036]

Example 5

As said organic compound, (-)-fenchone and tert-pentylbenzene were used 2% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also oxidation potential was measured like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1. Compared with Example 1, the temperature after current cutoff is low, and current cutoff time is also short, and it turns out that it excels in the overcharge preventive effect further compared with Example 1.

[0037]

Example 6

As said organic compound, (+)-fenchone and cyclohexylbenzene were used 1% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also oxidation potential was measured like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1. Compared with Example 1, the temperature after current cutoff is low, and current cutoff time is also short, and it turns out that it excels in the overcharge preventive effect further compared with Example 1.

[0038]

Comparative examples 2-4

As said organic compound, publicly known 4-fluoroanisole (comparative example 2), 2-chlorothiophene (comparative example 3), and biphenyl (comparative example 4) were added 2% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also

oxidation potential was measured like Example 1. A result is shown in Table 1. The maximum surface temperature of the cell after the material conditions of the cylindrical cell of 18650 sizes and the service capacity maintenance factor after 300 cycles, current cutoff time, and current cutoff is shown in Table 1.

[0039]

Example 7

As positive active material, replace with LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ is used, (+)-fenchone and tert-pentylbenzene were used 1% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively as said organic compound, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like Example 1, and battery capacity was measured. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 1.

[0040]

Comparative example 5

As positive active material, replaced with LiCoO_2 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ was used, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like the comparative example 1, and battery capacity was measured. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 1.

[0041]

Example 8

The nonaqueous solvent of EC/VC/DEC(capacity factor) =30/2/68 is prepared, After dissolving LiPF_6 in this so that it may become the concentration of 1M, and preparing an electrolysis solution, Furthermore, (+)-fenchone, tert-pentylbenzene, and cyclohexylbenzene were used 1% of the weight 2% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively as an organic compound, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like Example 1, and battery capacity was measured. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 2. Compared with Example 1, the temperature after current cutoff is low, and current cutoff time is also short, and it turns out that it excels in the overcharge preventive effect further compared with Example 1.

[0042]

Example 9

As said organic compound, (+)-fenchone, tert-butylbenzene, and cyclohexylbenzene were used 1% of the weight 2% of the weight 3% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like Example 8, and battery capacity was measured. The material conditions and the

battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 2. Compared with Example 1, the temperature after current cutoff is low, and current cutoff time is also short, and it turns out that it excels in the overcharge preventive effect further compared with Example 1.

[0043]

Example 10

As said organic compound, (+)-fenchone, tert-pentylbenzene, and tert-butylbenzene were used 1% of the weight 1% of the weight 4% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like Example 8, and battery capacity was measured. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 2.

[0044]

Example 11

As said organic compound, (+)-fenchone and 1-fluoro-4-cyclohexylbenzene were used 1% of the weight 4% of the weight to the electrolysis solution, respectively, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like Example 8, and battery capacity was measured. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 2.

[0045]

Comparative example 6

The nonaqueous solvent of EC/VC/DEC(capacity factor) =30/2/68 was used, and also the cylindrical cell of 18650 sizes was produced like the comparative example 1, and battery capacity was measured. The material conditions and the battery characteristic of a cylindrical cell of 18650 sizes are shown in Table 2.

[0046]

As for the above example, cobalt or nickel sufficient on a negative electrode all deposited at the time of overcharge. The cell which added the organic compound of this invention is understood that the safety and cycle characteristic over a surcharge are better than the cell of a comparative example.

[0047]

[Table 1]

	正極	負極	有機化合物 :量(wt%)	酸化 電位 (V)	電解液組成 容量比	電流遮 断時間 (分)	電池の 最高温 度(°C)	300 サイクル 放電容 量維持 率%
実施 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3	4.6	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	24	78	86.1
実施 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :5	4.6	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	22	74	85.8
比較 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	なし	5.4	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	31	熱暴走	82.8
実施 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 1-フルオロ-4-tert-ペンチ ルベンゼン :1.5	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	20	71	85.7
実施 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 tert-ベンチルベンゼン :2	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	20	70	85.9
実施 例5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(-)ーフェンコン :3 tert-ベンチルベンゼン :2	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	20	70	85.9
実施 例6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 シクロヘキシルベンゼン :1	4.6 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	26	70	85.1
比較 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	4-フルオロアニソール :2	4.5	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	22	118	72.6
比較 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	2-クロロチオフェン:2	4.4	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	19	92	73.3
比較 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	ビフェニル:2	4.5	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	18	83	74.2
実施 例7	LiNi _{1/3} Co _{2/3} O ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 tert-ベンチルベンゼン :1	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	24	70	85.3
比較 例5	LiNi _{1/3} Co _{2/3} O ₂	人造 黒鉛	なし	5.4	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	31	熱暴走	80.4

[0048]

[Table 2]

	正極	負極	有機化合物 :量(wt%)	酸化 電位 (V)	電解液組成 容量比	電流遮 断時間 (分)	電池の 最高温 度(°C)	300 サイクル 放電容 量維持 率%
実施 例8	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 tert-ベンチルベンゼン :2 シクロヘキシルベンゼン :1	4.6 + 4.8 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	18	65	86.2
実施 例9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 tert-ブチルベンゼン :2 シクロヘキシルベンゼン :1	4.6 + 4.9 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	18	65	86.1
実施 例10	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :4 tert-ベンチルベンゼン :1 tert-ブチルベンゼン :1	4.6 + 4.8 + 4.9	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	22	63	86.9
実施 例11	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :4 1-フルオロ-4-シクロヘキ シルベンゼン :1	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	19	64	86.5
比較 例6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	なし	4.8	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	31	熱暴走	84.3

[0049]

This invention is not limited to the example of a statement, but various combination which can be guessed is easily possible for it from the meaning of an invention. The combination in particular of the solvent of the above-mentioned example is not limited.

Although the above-mentioned example is related with the cylindrical cell of 18650 sizes, this invention is applied also to a square shape, an aluminum lamination type, and a coin type cell.

[0050]

[Effect of the Invention]

According to this invention, the lithium secondary battery excellent also in battery characteristics, such as safeties, such as prevention from overcharge of a cell, and a cycle characteristic, electric capacity, and a conservation characteristic, can be provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-63367
(P2004-63367A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/40	HO 1 M 4/02	
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/40	
	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-222509(P2002-222509)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成14年7月31日(2002.7.31)		宇部興産株式会社
		(72) 発明者	山口県宇部市大字小串1978番地の96 安部 浩司
		(72) 発明者	山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 三好 和弘
		(72) 発明者	山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 桑田 孝明
		(72) 発明者	山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 松森 保男
			山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池とその非水電解液およびその安全性を確保する方法

(57) 【要約】

【課題】電池の過充電防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【解決手段】コバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に有機化合物を含有させて、この有機化合物が過充電時に分解して、負極上に析出した活性なリチウム金属をコーティングすることにより電池の安全性を確保することとを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に有機化合物を含有させて、この有機化合物が過充電時に分解して、負極上に析出した活性なリチウム金属をコーティングすることにより電池の安全性を確保することの特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記有機化合物として、酸化電位がリチウムに対して +4.6 V ~ +5.2 V であるケトン化合物を使用することを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。 10

【請求項 3】

前記ケトン化合物が、チュジョン、メントン、イソメントン、カンファー、ノピノン、フェンコンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記有機化合物がケトン化合物の少なくとも 1 種およびシクロヘキシルベンゼン化合物である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記シクロヘキシルベンゼン化合物がシクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブromo-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 記載のリチウム二次電池。 20

【請求項 6】

前記有機化合物がケトン化合物の少なくとも 1 種および tert-アルキルベンゼン化合物である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記 tert-アルキルベンゼン化合物が tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 記載のリチウム二次電池。 30

【請求項 8】

前記有機化合物の含有量が、電解液に対して 0.1 重量% ~ 10 重量%であることを特徴する請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

コバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に有機化合物を含有させて、この有機化合物が過充電時に分解して、負極上に析出した活性なリチウム金属をコーティングすることにより電池の安全性を確保することの特徴とする電池の安全性を確保する方法。 40

【請求項 10】

前記有機化合物として、酸化電位がリチウムに対して +4.6 V ~ +5.2 V であるケトン化合物を使用することを特徴とする請求項 9 記載の電池の安全性を確保する方法。

【請求項 11】

前記ケトン化合物が、チュジョン、メントン、イソメントン、カンファー、ノピノン、フェンコンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 10 記載の電池の安全性を確保する方法。

【請求項 12】

前記有機化合物がケトン化合物の少なくとも 1 種およびシクロヘキシルベンゼン化合物で 50

ある請求項 9 記載の電池の安全性を確保する方法。

【請求項 13】

前記シクロヘキシルベンゼン化合物がシクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 12 記載の電池の安全性を確保する方法。

【請求項 14】

前記有機化合物がケトン化合物の少なくとも 1 種および tert-アルキルベンゼン化合物である請求項 9 記載の電池の安全性を確保する方法。

10

【請求項 15】

前記 tert-アルキルベンゼン化合物が tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 14 記載の電池の安全性を確保する方法。

【請求項 16】

前記有機化合物の含有量が、電解液に対して 0.1 重量%～10 重量%であることを特徴する請求項 9 記載の電池の安全性を確保する方法。

【請求項 17】

コバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池用電解液において、該非水電解液中に有機化合物を含有させて、この有機化合物が過充電時に分解して、負極上に析出した活性なリチウム金属をコーティングすることにより電池の安全性を確保することを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

20

【請求項 18】

前記有機化合物として、酸化電位がリチウムに対して +4.6 V～+5.2 V であるケトン化合物を使用することを特徴とする請求項 17 記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 19】

前記ケトン化合物が、チュジョン、メントン、イソメントン、カンファー、ノビノン、フェンコンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 18 記載のリチウム二次電池用電解液。

30

【請求項 20】

前記有機化合物がケトン化合物の少なくとも 1 種およびシクロヘキシルベンゼン化合物である請求項 17 記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 21】

前記シクロヘキシルベンゼン化合物がシクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 20 記載のリチウム二次電池用電解液。

40

【請求項 22】

前記有機化合物がケトン化合物の少なくとも 1 種および tert-アルキルベンゼン化合物である請求項 17 記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 23】

前記 tert-アルキルベンゼン化合物が tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 22 記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 24】

50

前記有機化合物の含有量が、電解液に対して 0.1 重量%～10 重量%であることを特徴する請求項 17 記載のリチウム二次電池用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の過充電防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる新規なリチウム二次電池、および、そのリチウム二次電池の安全性を確保する方法、更には、安全性の高いリチウム二次電池用電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。また、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンなどの携帯用電子・通信機器のみならず、自動車用の電源としての期待も大きい。このリチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用電解液の非水溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

このようなリチウム二次電池は、通常の作用電圧を上回るような過充電時に、正極からは過剰なリチウムが放出されると同時に、負極では過剰なリチウムの析出が生じて、デンドライトが生じる。そのため、正・負極の両極が化学的に不安定化する。正・負極の両極が化学的に不安定になると、やがては非水電解液中のカーボネート類と作用して分解し、急激な発熱反応が起こる。これによって、電池が異常に発熱し、電池の安全性が損なわれるという問題を生じる。このような状況は、リチウム二次電池のエネルギー密度が増加するほど重要な問題となる。

【0004】

このような問題を解決するため、電解液中に添加剤として少量の芳香族化合物を添加することによって、過充電に対して安全性を確保できるようにしたものが、例えば、特開平 7-302614 号公報において提案された。この特開平 7-302614 号公報では、電解液の添加剤として、分子量 500 以下で満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような π -電子軌道を持つアニソール誘導体などを使用している。このようなアニソール誘導体は、電池内でレドックスシャトルすることにより、過充電に対して電池の安全性を確保している。

【0005】

また、特開平 9-106835 号公報では、負極に炭素材料を用い、電解液の添加剤として、ビフェニル、3-R-チオフェン、3-クロロチオフェン、フランを約 1～4% 使用して、電池の最大作動電圧を超える電圧でビフェニルなどが重合することによって、電池の内部抵抗を大きくして、過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。また、特開平 9-171840 号公報では、同様に、ビフェニル、3-R-チオフェン、3-クロロチオフェン、フランを使用して、電池の最大作動電圧を超える電圧でビフェニルなどが重合することによって気体を発生させ、内部電気切斷装置を作動させることにより内部短絡を生じさせて、過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。また、特開平 10-321258 号公報では、同様に、ビフェニル、3-R-チオフェン、3-クロロチオフェン、フランを使用して、電池の最大作動電圧を超える電圧でビフェニルなどが重合することによって、導電性ポリマーを発生させることにより、内部短絡を生じさせて過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。

【0006】

しかしながら、特開平 11-162512 号公報では、ビフェニルなどを添加した電池に

10

20

30

40

50

において、4. 1 V を越える電圧上限までサイクルが繰り返されたり、40℃以上の高温で長期間暴露される充放電状態では、サイクル特性などの電池特性を悪化させる傾向があり、添加量の増大に伴って、その傾向は顕著になるという問題点があることが記載されている。そこで、2. 2-ジフェニルプロパンなどを添加する電解液が提案され、電池の最大作動電圧を超える電圧で2. 2-ジフェニルプロパンなどが重合することによって、気体を発生させて内部電気切断装置を作動させたり、導電性ポリマーを発生させることにより、内部短絡を生じさせて、過充電に対して電池の安全性を確保する方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平7-302614号公報に提案されたアニソール誘導体は、レドックスシャトルにより過充電に対して有効に作用するのに対して、サイクル特性や保存特性に悪影響を及ぼすという問題を生じた。提案されているアニソール誘導体は、40℃以上の高温で通常作動電圧で使用している場合に、局部的に少し高い電圧にさらされると充放電と共に徐々にアニソール誘導体が分解し、本来の電池特性が低下するという問題がある。したがって、通常の充放電と共に徐々にアニソール誘導体が分解して少なくなってしまうために、300サイクル後に過充電試験を行うと、安全を十分確保できないこともある。

【0008】

また、特開平9-106835号公報、特開平9-171840号公報、特開平10-321258号公報に提案されたビフェニル、3-R-チオフェン、3-クロロチオフェン、フランも同様に、過充電に対しては有効に作用するのに対して、前記の特開平11-162512号公報で指摘されているように、サイクル特性や保存特性に悪影響を及ぼし、ビフェニル添加量と共に顕著になるという問題を生じた。これは、ビフェニルなどが4. 5 V 以下の電位で酸化分解されるために、40℃以上の高温で通常作動電圧で使用している場合にも局部的に少し高い電圧にさらされると、徐々にビフェニルなどが分解して少なくなってしまうためにサイクル寿命が低下してしまう。更には、充放電と共に徐々にビフェニルなどが分解して少なくなってしまうために、300サイクル後に過充電試験を行うと、安全を十分確保できないこともある。

【0009】

更には、特開平11-162512号公報に提案された2. 2-ジフェニルプロパンを添加した電池は、ビフェニルを添加した電池ほど過充電に対する安全性は良くないものの、何も添加しない電池よりも過充電に対する安全性は良い。また、2. 2-ジフェニルプロパンを添加した電池は、ビフェニルを添加した電池より優れたサイクル特性が得られるものの、何も添加しない電池よりもサイクル特性は悪いことが記載されている。よって、ビフェニルを添加した電池よりも良好なサイクル特性を得るためには、安全性の一部を犠牲にすることが許容できることが述べられている。

このように、従来の過充電防止の機構としては、4. 5 V 付近の電位でレドックスシャトルする方法、4. 5 V 以下の電位で重合することによって、電池の内部抵抗を大きくする方法、気体を発生させて内部電気切断装置を作動させることにより内部短絡を生じさせたり、導電性ポリマーを発生させることにより内部短絡を生じさせて、過充電に対する電池の安全性を確保する方法が知られているが、過充電防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0010】

本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池の過充電防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池、および、そのリチウム二次電池の安全性を確保する方法、更には、安全性の高いリチウム二次電池用電解液を提供することを目的とする。

【0011】

10

20

30

40

【課題を解決するための手段】

本発明は、コバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合酸化物からなる正極、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵、放出可能な材料からなる負極、および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に有機化合物を含有させて、この有機化合物が過充電時に分解して、負極上に析出した活性なリチウム金属をコーティング（不活性化）することにより電池の安全性を確保することを特徴とするリチウム二次電池、そのリチウム二次電池用電解液、および電池の安全性を確保する方法に関する。

【0012】

本発明の過充電防止の機構は、前記した従来例とは異なり、非水電解液中に含有される前記有機化合物が、リチウムに対して $+4.6\text{V} \sim +5.2\text{V}$ の電位で電気化学的に酸化分解することにより、過充電時に負極上に析出した活性なリチウム金属と非水電解液中のカボネートとの反応を未然に抑制し、負極上に析出した活性なリチウム金属をコーティング（不活性化）し、過充電防止効果を発現するものと考えられる。その結果、電池の安全性が十分確保されるものと推定される。

【0013】

さらに、非水電解液中に含有される前記有機化合物は、リチウムに対する酸化電位が $+4.6\text{V} \sim +5.2\text{V}$ と高いために、 40°C 以上の高温や通常作動電圧で充放電を繰り返しても、電圧が局部的に 4.2V を越えて、前記有機溶媒が分解することがない。これにより、電池の過充電防止などの安全性に優れているだけでなく、サイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができるものと考えられる。

【0014】

【発明の実施の形態】

非水溶媒に電解質が溶解されている電解液に含有される前記有機化合物としては、以下のような化合物が挙げられる。なお、後記する実施例に記載した方法により測定したリチウムに対する酸化電位をカッコ内に示す。

前記有機化合物として、ケトン化合物の少なくとも1種が好適に使用され、3-メチル-2-ブタノン（ 4.9V ）、2-メチル-3-ペンタノン（ 4.9V ）、2、4-ジメチル-3-ペンタノン（ 5.2V ）、3-メチル-2-ペンタノン（ 4.9V ）、4-メチル-3-ヘキサノン（ 4.9V ）、3、5-ジメチル-4-ヘプタノン（ 5.1V ）、3、3-ジメチル-2-ペンタノン（ 5.1V ）、ピナコリン（ 5.1V ）、2、2-ジメチル-3-ペンタノン（ 5.1V ）、2、2、4-トリメチル-3-ペンタノン（ 5.0V ）、2、2、4、4-テトラメチル-3-ペンタノン（ 4.9V ）、3、4-ジメチル-2-ペンタノン（ 4.9V ）、3、5-ジメチル-2-ヘキサノン（ 4.9V ）、3、4-ジメチル-2-ヘキサノン（ 4.9V ）、3-イソプロピル-2-ヘプタノン（ 4.9V ）、2、4-ジメチルシクロペンタノン（ 5.0V ）、2、2、4、4-テトラメチルシクロペンタノン（ 4.9V ）、2、5-ジメチルシクロペンタノン（ 5.0V ）、2、2、5、5-テトラメチルシクロペンタノン（ 4.9V ）、（-）-チュジョン（ 4.9V ）、2、6-ジメチルシクロヘキサノン（ 5.0V ）、2、2、6、6-テトラメチルシクロヘキサノン（ 4.9V ）、2、6-ジ-tert-ブチルシクロヘキサノン（ 4.9V ）、2、6-ジ-sec-ブチルシクロヘキサノン（ 4.9V ）、2-sec-ブチルシクロヘキサノン（ 4.9V ）、（-）-メントン（ 4.8V ）、（+）-メントン（ 4.8V ）、（-）-メントン（ 4.8V ）、イソメントン（ 4.8V ）、（-）-カンファー（ 5.0V ）、（+）-カンファー（ 5.0V ）、（-）-カンファー（ 5.0V ）、（+）-ノビノン（ 4.9V ）、2、7-ジメチルシクロヘプタノン（ 4.9V ）、（-）-フエンコン（ 4.6V ）、（+）-フエンコン（ 4.6V ）、（-）-フエンコン（ 4.6V ）、2-アダマンタン（ 5.2V ）などが挙げられ、これらは1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。ただし、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0015】

また、前記有機化合物としてシクロヘキシルベンゼン（4.7V）を併用することができ、特に酸化電位が4.6～5.2Vである前記ケトン化合物に酸化電位が4.7Vのシクロヘキシルベンゼンを加えることにより、過充電防止効果を向上させることができる。なお、例えばフェンコンにシクロヘキシルベンゼンを加える場合、フェンコンの含有量はシクロヘキシルベンゼンの重量に対して4倍量以下が好ましく、好ましくは0.3～3倍量、特に0.5～2.5倍量が好ましい。前記したように酸化電位の異なる少なくとも2種類の前記有機化合物を併用することにより、過充電防止効果を高めることができる。ただし、リチウムに対して+4.6V～+5.0Vの電位で酸化分解することにより、過充電時に負極上に析出した活性なリチウム金属と非水電解液中のカーボネートとの反応を未然に抑制し、負極上に析出した活性なリチウム金属のコーティング（不活性化）が促進される有機化合物であれば、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。また、前記シクロヘキシルベンゼンと同様な効果を有する化合物として、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン（4.8V）、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン（4.8V）、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン（4.8V）、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン（4.8V）、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン（4.8V）、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼン（4.8V）等のハロゲン原子置換のシクロヘキシルベンゼン化合物を好適に挙げることができる。

【0016】

同様に、前記有機化合物として、tert-アルキルベンゼン化合物の少なくとも1種を併用することにより、さらに過充電防止効果を向上させることができるので好ましい。例えばtert-ブチルベンゼン（4.9V）、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン（4.9V）、1-クロロ-4-tert-ブチルベンゼン（4.9V）、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン（4.9V）、1-ヨード-4-tert-ブチルベンゼン（4.9V）、5-tert-ブチル-m-キシレン（4.6V）、4-tert-ブチルトルエン（4.7V）、3,5-ジ-tert-ブチルトルエン（4.8V）、1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン（4.9V）、1,4-ジ-tert-ブチルベンゼン（4.9V）、1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼン（5.0V）などのハロゲン原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分枝アルキル基で置換されているtert-ブチルベンゼン化合物が挙げられ、また、tert-ペンチルベンゼン（4.8V）、1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼン（4.8V）、1-クロロ-4-tert-ペンチルベンゼン（4.8V）、1-ブロモ-4-tert-ペンチルベンゼン（4.8V）、1-ヨード-4-tert-ペンチルベンゼン（4.8V）、1-メチル-4-tert-ペンチルベンゼン（4.7V）、5-tert-ペンチル-m-キシレン（4.6V）、1-エチル-1-（メチルプロピル）ベンゼン（4.8V）、（1,1-ジエチルプロピル）ベンゼン（4.8V）、1,3-ジ-tert-ペンチルベンゼン（4.7V）、1,4-ジ-tert-ペンチルベンゼン（4.7V）などのハロゲン原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分枝アルキル基で置換されているtert-アルキルベンゼン化合物が挙げられる。

【0017】

更に、ケトン化合物に、シクロヘキシルベンゼン化合物およびtert-アルキルベンゼン化合物の両方を併用することもできる。例えば、フェンコンのようなケトン化合物に、シクロヘキシルベンゼンおよび、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼンから選ばれる1種以上が挙げられる。

【0018】

前記有機化合物において、前記有機化合物の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあり、過度に少ないと、十分な過充電効果が得られないので、電解液の重量に対して0.1重量%～10重量%、特に1～5重量%の範囲が好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類や、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、1, 3-プロパンスルホンなどの環状スルホン酸類、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

10

【0020】

これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類3種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0021】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

20

【0022】

本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記有機化合物のうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

【0023】

本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

30

【0024】

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$) などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0025】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラミネート板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

40

【0026】

負極（負極活物質）としては、リチウム金属やリチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料（熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維）、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.335～0.340nm（ナノメートル）である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、

50

炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0027】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、単層又は複層の正極、負極、セパレータを有するコイン型電池やポリマー電池、さらに、ロール状の正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0028】

本発明におけるリチウム二次電池は、最大作動電圧が4.2Vより大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に最大作動電圧が4.3Vのような場合にも優れたサイクル特性を有している。カットオフ電圧は、2.0V以上とすることができ、さらに2.5V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～3Cの定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、-40～100℃と広い範囲で充放電することができるが、好ましくは0～80℃である。

【0029】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

【酸化電位の測定】

プロピレンカーボネートの非水溶媒にLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調整した後、これに前記有機化合物として（+）フエンコンを電解液に対して3重量%となるように加えた。ALS社製電気化学アナライザー（モデル608A）を用いて、室温（20℃）で酸化電位を測定した。参照電極には金属リチウム箔、作用極には白金棒電極（直径1mm）を用いた。毎秒10mVの速度で+3Vから+6Vまで掃引した。0.1mAの電流変化が認められた時の電位の値をもって酸化電位と規定した。ただし、小数点2位は四捨五入した。その結果、（+）フエンコンの酸化電位は4.6Vであった。

【0030】

【電解液の調製】

EC/DEC（容量比）＝30/70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらに前記有機化合物として（+）フエンコンを電解液に対して3重量%となるように加えた。

【0031】

【リチウム二次電池の作製および電池特性の測定】

LiCoO₂（正極活性物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。人造黒鉛（負極活性物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入して18650サイズの円筒型電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置を設けた。

この18650電池を用いて、サイクル試験するために、高温（45℃）下、1.45A（1C）の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に1.45A（1C）の定電流下、終止電圧2.5Vまで放電し充放電

を繰り返した。初期放電容量は、 $1\text{ M LiPF}_6 + \text{EC}/\text{DEC}$ (容量比) = $30/70$ を電解液として用いた場合 (比較例 1) と比較して同等であった。300 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100% としたときの放電容量維持率は 86.1% であった。また、高温保存特性も良好であった。さらに、サイクル試験を 300 回繰り返した 18650 電池を用いて、常温 (20℃) 下、満充電状態から 2.9A (2C) の定電流で続けて充電することにより、過充電試験を行った。この時、電流遮断時間は 24 分、電流遮断後の電池の最高表面温度は 78℃ であった。18650 サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表 1 に示す。

【0032】

実施例 2

前記有機化合物として、(+)-フエンコンを電解液に対して 5 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に酸化電位を測定した。結果を表 1 に示す。また、18650 サイズの円筒型電池の材料条件および 300 サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表 1 に示す。

【0033】

比較例 1

前記有機化合物は全く添加しなかったほかは実施例 1 と同様に酸化電位を測定した。結果を表 1 に示す。また、18650 サイズの円筒型電池の材料条件および 300 サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表 1 に示す。

【0034】

実施例 3

前記有機化合物として、(+)-フエンコンと 1-フルオロ-4-tert-ペンチルベンゼンを電解液に対してそれぞれ 3 重量%、1.5 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に酸化電位を測定した。結果を表 1 に示す。また、18650 サイズの円筒型電池の材料条件および 300 サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表 1 に示す。実施例 1 に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例 1 に比べてさらに過充電防止効果に優れていることが分る。

【0035】

実施例 4

前記有機化合物として、(+)-フエンコンと tert-ペンチルベンゼンを電解液に対してそれぞれ 3 重量%、2 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に酸化電位を測定した。結果を表 1 に示す。また、18650 サイズの円筒型電池の材料条件および 300 サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表 1 に示す。実施例 1 に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例 1 に比べてさらに過充電防止効果に優れていることが分る。

【0036】

実施例 5

前記有機化合物として、(-)-フエンコンと tert-ペンチルベンゼンを電解液に対してそれぞれ 3 重量%、2 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に酸化電位を測定した。結果を表 1 に示す。また、18650 サイズの円筒型電池の材料条件および 300 サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表 1 に示す。実施例 1 に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例 1 に比べてさらに過充電防止効果に優れていることが分る。

【0037】

実施例 6

前記有機化合物として、(+)-フエンコンとシクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ 3 重量%、1 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に酸化電位を測定した。結果を表 1 に示す。また、18650 サイズの円筒型電池の材料条件および 300 サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表 1 に示す。実施例 1 に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例 1 に比べてさ

10

20

30

40

50

らに過充電防止効果に優れていることが分る。

【0038】

比較例2～4

前記有機化合物として、公知の4-フルオロアニソール（比較例2）、2-クロロチオフェン（比較例3）、ピフェニル（比較例4）をそれぞれ電解液に対して2重量%ずつ添加したほかは実施例1と同様に酸化電位を測定した。結果を表1に示す。また、18650サイズの円筒型電池の材料条件および300サイクル後の放電容量維持率、電流遮断時間、電流遮断後の電池の最高表面温度を表1に示す。

【0039】

実施例7

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用し、また、前記有機化合物として（+）-フェンコンとtert-ペンチルベンゼンを電解液に対してそれぞれ3重量%、1重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表1に示す。

【0040】

比較例5

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したほかは比較例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表1に示す。

【0041】

実施例8

EC/VC/DEC （容量比）＝30/2/68の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらに有機化合物として（+）-フェンコン、tert-ペンチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ3重量%、2重量%、1重量%使用したほかは実施例1と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。実施例1に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例1に比べてさらに過充電防止効果に優れていることが分る。

【0042】

実施例9

前記有機化合物として、（+）-フェンコン、tert-ペンチルベンゼンおよびシクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ3重量%、2重量%、1重量%使用したほかは実施例8と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。実施例1に比べて電流遮断後の温度が低く、また、電流遮断時間も短く、実施例1に比べてさらに過充電防止効果に優れていることが分る。

【0043】

実施例10

前記有機化合物として、（+）-フェンコン、tert-ペンチルベンゼンおよびtert-ペンチルベンゼンを電解液に対してそれぞれ4重量%、1重量%、1重量%使用したほかは実施例8と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。

【0044】

実施例11

前記有機化合物として、（+）-フェンコンと1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを電解液に対してそれぞれ4重量%、1重量%使用したほかは実施例8と同様に、18650サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表2に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

比較例 6

EC/VC/DEC (容量比) = 30/2/68 の非水溶媒を使用したほかは比較例 1 と同様に、18650 サイズの円筒型電池を作製し、電池性能を測定した。18650 サイズの円筒型電池の材料条件および電池特性を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

以上の実施例は、過充電時にいずれも負極上に十分なコバルトまたはニッケルが析出していた。本発明の有機化合物を添加した電池は、比較例の電池よりも過充電に対する安全性およびサイクル特性が良いことがわかる。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

	正極	負極	有機化合物 :量(wt%)	酸化 電位 (V)	電解液組成 容量比	電流遮 断時間 (分)	電池の 最高温 度(°C)	300 サイクル 放電容 量維持 率%
実施 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3	4.6	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	24	78	86.1
実施 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :5	4.6	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	22	74	85.8
比較 例1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	なし	5.4	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	31	熱暴走	82.8
実施 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 1-フルオロ-4-tert-ペンチ ルベンゼン :1.5	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	20	71	85.7
実施 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 tert-ペンチルベンゼン :2	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	20	70	85.9
実施 例5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(-)ーフェンコン :3 tert-ペンチルベンゼン :2	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	20	70	85.9
実施 例6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 シクロヘキシルベンゼン :1	4.6 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	26	70	85.1
比較 例2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	4-フルオロアニソール :2	4.5	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	22	118	72.6
比較 例3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	2-クロロチオフェン:2	4.4	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	19	92	73.3
比較 例4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	ビフェニル:2	4.5	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	18	83	74.2
実施 例7	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造 黒鉛	(+)ーフェンコン :3 tert-ペンチルベンゼン :1	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	24	70	85.3
比較 例5	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造 黒鉛	なし	5.4	1M LiPF ₆ EC/DEC =30/70	31	熱暴走	80.4

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	正極	負極	有機化合物 :量(wt%)	酸化 電位 (V)	電解液組成 容量比	電流遮 断時間 (分)	電池の 最高温 度(°C)	300 サイクル 放電容 量維持 率%
実施 例8	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)-フェンコン :3 tert-ペンチルベンゼン :2 シクロヘキシルベンゼン :1	4.6 + 4.8 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	18	65	86.2
実施 例9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)-フェンコン :3 tert-ブチルベンゼン :2 シクロヘキシルベンゼン :1	4.6 + 4.9 + 4.7	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	18	65	86.1
実施 例10	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)-フェンコン :4 tert-ペンチルベンゼン :1 tert-ブチルベンゼン :1	4.6 + 4.8 + 4.9	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	22	63	86.9
実施 例11	LiCoO ₂	人造 黒鉛	(+)-フェンコン :4 1-フルオロ-4-シクロヘキ シルベンゼン :1	4.6 + 4.8	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	19	64	86.5
比較 例6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	なし	4.8	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =30/2/68	31	熱暴走	84.3

10

20

30

【0049】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は18650サイズの円筒型電池に関するものであるが、本発明は角型、アルミラミネート型、コイン型の電池にも適用される。

【0050】

【発明の効果】

本発明によれば、電池の過充電防止などの安全性およびサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる。

40

フロントページの続き

F ターム(参考) SH029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL08 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ22 DJ08 DJ09 EJ04 EJ11 EJ12
HJ01 HJ18
SH050 AA07 AA08 AA09 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08
CB09 CB12 DA09 EA09 EA22 EA24 GA22 HA01 HA18